
Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XL.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2017. október 16-18.

Szerkesztették:

*Ádám Anna Adél,
Timár Zita*

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

ISBN 978-963-9970-83-0

AZ IZOSZACHARINÁT ÉS LAKTÁT IONOK SEMLEGES ÉS LÚGOS KÉMHA-TÁSÚ OLDATOKBAN KÉPZŐDŐ KALCIUMKOMPLEXEINEK ÖSSZE-HASONLÍTÁSA

Böszörményi Éva¹, Dudás Csilla¹, Kutus Bence¹, Pálinkó István², Sipos Pál¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
6720 Szeged, Dóm tér 7

²Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8

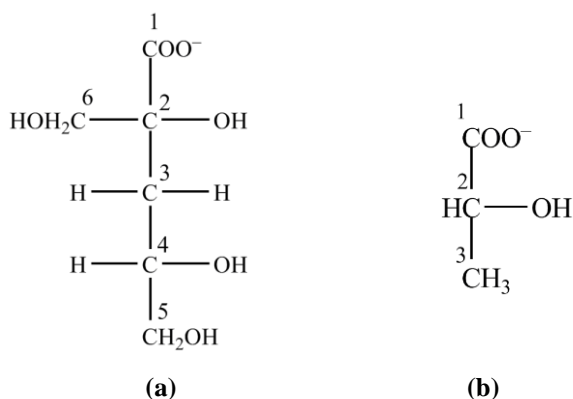
Bevezetés

A polihidroxi-karbonsavak fontos szerepet játszanak különböző ipari és mezőgazdasági folyamatokban, pl. az élelmiszeripar^[1] és a gyógyszeripar^[2,3] területén. Az analitikai tisztaságú α -D-izoszacharinsav (HIsa) piaci ára igen magas, viselkedését ezért gyakran hasonló szerkezeti elemeket tartalmazó molekulákkal modellezzik.

A laktát (Lac⁻) az α -D-izoszacharinát (Isa⁻) egyik modellvegyületének tekinthető (1. ábra), és ennek megfelelően kémiai jellemzőik is mutatnak hasonlóságokat. Semleges közegben a laktát kis stabilitású kalciumkomplexeket képez^[4], a karboxilát és a hidroxil csoporton keresztül koordinálódik a fémionhoz.^[5] Eddigi kutatásaink alapján az izoszacharinátra is ez jellemző azonos körülmények között.

Irodalmi adatok alapján az izoszacharinsav savi disszociációs állandója $3,27 \pm 0,01$ ^[6] ill. $3,65 \pm 0,05$ ^[7]; ugyanez az adat a laktátra $3,45 \pm 0,03$ ^[8]. A laktát komplexképző tulajdonságai különböző fémionokkal viszonylag jól feltérképezettek^[5,8], azonban lúgos közegbeli viselkedéséről kevés információ áll rendelkezésre. Tudomásunk szerint eddig nem készült komplexképző tulajdonságait az izoszacharinátra jellemző tulajdonságokkal összehasonlító tanulmány.

1. ábra: Az α -D-izoszacharinát (a), és a DL-laktát (b) szerkezeti képlete



Kísérleti rész

A semleges közegű potenciometriás titrálásokat egy Metrohm Titrando 888 automata titrálóberendezéssel végeztük. A mérések során a hozzáadott titráló oldat térfogatának függvényében regisztráltuk az elektródok között fellépő egyensúlyi potenciálkülönbséget. A méréseket egy kombinált kalcium-ionszelektív elektróddal (Ca-ISE) követtük. Az elektród kalibrációja során 45 ml $1,015 \times 10^{-4}$ M CaCl_2 oldatot titráltunk 0,2030 M CaCl_2 -oldattal, az ionerősséget NaCl-dal 4 M-ra állítottuk be mind a titrált, mind a titráló oldatban.

A Ca^{2+} - Lac^- -rendszer semleges közegbeli viselkedését ^{13}C NMR spektroszkópiával is vizsgáltuk. Olyan oldatok ^{13}C NMR spektrumát rögzítettük, melyekben a $[\text{Lac}^-]_{\text{T}} = 0,321$ M volt, a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ -t pedig szisztematikusan növeltük. A mérések során állandó, 4 M ionerősséget állítottunk be NaCl-dal

A Lac^- alkoholos hidroxil csoportjának lúgos közegben lejátszódó deprotonálódását ^{13}C NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. A mérésekhez olyan oldatsorozatot készítettünk, melyben a laktát teljes (analitikai) koncentrációja, $[\text{Lac}^-]_{\text{T}}$ állandó volt, míg a $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ szisztematikusan nőtt. Az ionerősséget minden oldat esetén 4 M-ra állítottuk NaCl segítségével.

Az elkészített oldatokról a ^{13}C NMR spektrumokat egy Bruker Avance DRX 500 NMR spektrométerrel vettük fel.

Eredmények és értékelésük

A semleges közegben képződő Ca- Lac komplex(ek) stabilitási állandójának meghatározása céljából Ca-ISE potenciometriás titrálásokat végeztünk. A titrálásokat a műszer kalibrálása után három különböző $[\text{Lac}^-]_{\text{T}}$ mellett végeztük el. Minden esetben 45 ml oldatot titráltunk, melyekben $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T},0} = 1,015 \times 10^{-4}$ M és $[\text{Lac}^-]_{\text{T},0} = 0,1050; 0,2400; 0,4800$ M volt. A mért $\log([\text{Ca}^{2+}]/\text{M})$ értékeket (ahol $[\text{Ca}^{2+}]$ az oldatban lévő szabad kalciumionok koncentrációja) a hozzáadott CaCl_2 térfogatának függvényében ábrázoltuk. Az illesztést a *PSEQUAD* programmal valósítottuk meg.

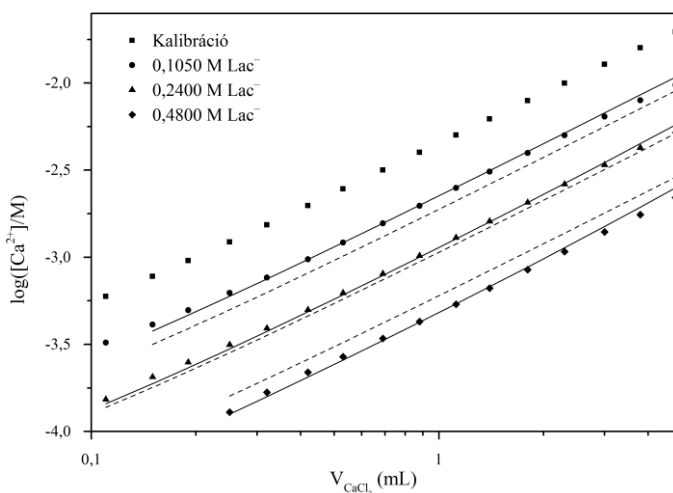
A mért és számított értékek közötti kezdeti, $0,66 \log([\text{Ca}^{2+}]/\text{M})$ egységnyi átlagos eltérés 0,074-re csökken a CaLac^+ komplex figyelembe vételével (2. ábra, szaggatott vonal). Az így számított stabilitási állandó a $\text{Ca}^{2+} + \text{Lac}^- = \text{CaLac}^+$ folyamatra $\log K = 1,14 \pm 0,02$, ahol $K = [\text{CaLac}^+]/([\text{Ca}^{2+}][\text{Lac}^-])$. Ez az eltérés 0,022-re csökkenthető a CaLac^+ és CaLac_2^0 komplexek egyidejű illesztésével (2. ábra, folytonos vonal). Az így kapott stabilitási szorzatok: $\log K_{1,1} = 0,89 \pm 0,02$ és $\log \beta_{1,2} = 1,34 \pm 0,02$; itt $\beta_{1,2} = [\text{CaLac}_2^0]/([\text{Ca}^{2+}][\text{Lac}^-]^2)$.

A Ca^{2+} - Lac^- -rendszert ^{13}C NMR spektroszkópiával is vizsgáltuk. Az oldatokban $[\text{Lac}^-]_{\text{T}} = 0,321$ M volt, a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,000$ - $1,029$ M között változott. A mért kémiai eltolódásokat (δ) a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ függvényében itt is a *PSEQUAD* programmal illesztettük meg. A stabilitási szorzat és a komplex C-atomjainak határeltolódása közötti nagyfokú korreláció miatt a képződő komplexek stabilitási szorzatát nem volt lehetséges meghatározni. A Ca-ISE potenciometriás mérésekből számított stabilitási állandókat lerögzítve azonban azt a megállapítást tehetjük, hogy míg csak a CaLac^+ komplex figyelembe vételével számított eltolódások (3. ábra, szaggatott vonal) esetén a mért és számított értékek közötti átlagos eltérés 0,04 ppm, addig a CaLac^+ és CaLac_2^0 komplexet egyidejűleg bevéve a modellbe (3.

ábra, folytonos vonal) a számított eltérés 0,008 ppm-re csökken. Ezen mérések megerősítik a Ca-ISE potenciometriás mérések eredményét, azaz a mért értékek a CaLac_2^0 komplex figyelembe vétele nélkül nem írhatók le kielégítő pontossággal.

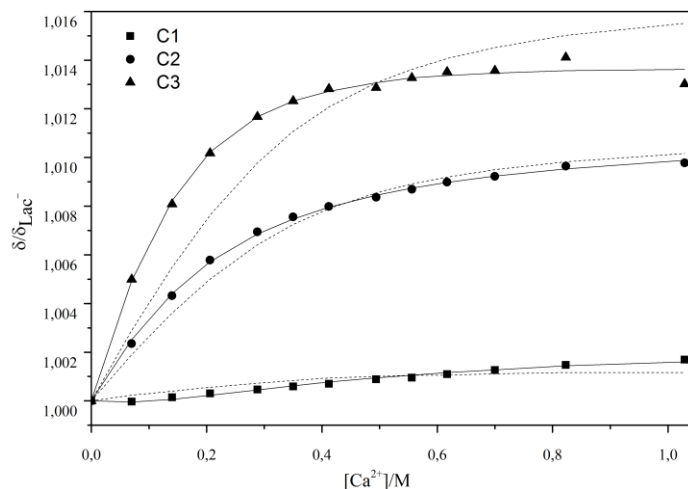
Mindezen eredményeket a Ca^{2+} -Isa $^-$ -rendszerrel összehasonlítva megállapítható, hogy a Lac $^-$ az Isa $^-$ -hoz hasonlóan kis stabilitású 1:1 összetételű Ca^{2+} -komplexet képez ($\log K_{\text{CaIsa}^+} = 1,12$)^[9], azonban a Lac $^-$ esetében (az Isa $^-$ -val ellentétben) 1:2 összetételű CaLac_2^0 komplex is képződik. Ezt irodalmi adatok is igazolják. Verbeek és munkatársai mérései alapján a CaLac^+ komplex stabilitási állandója $K_{1,1}=0,92$ ^[10], míg $\text{Ca}(\text{Lac})_2$ komplexé $K_{1,2}=1,62$ ^[10]. Masone és kutatócsoportja is hasonló értékeket határozott meg az említett stabilitási állandókra: $K_{1,1}=0,90$ ^[11] $K_{1,2}=1,24$ ^[11].

2. ábra: Semleges közegű Ca-ISE potenciometriás titrálási görbék; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T},0} = 1,015 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Lac}^-]_{\text{T},0} = 0,1050\text{-}0,4800$, $V_0 = 45 \text{ ml}$, titráló oldat: $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,2030 \text{ M}$; $I = 4 \text{ M (NaCl)}$, $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$

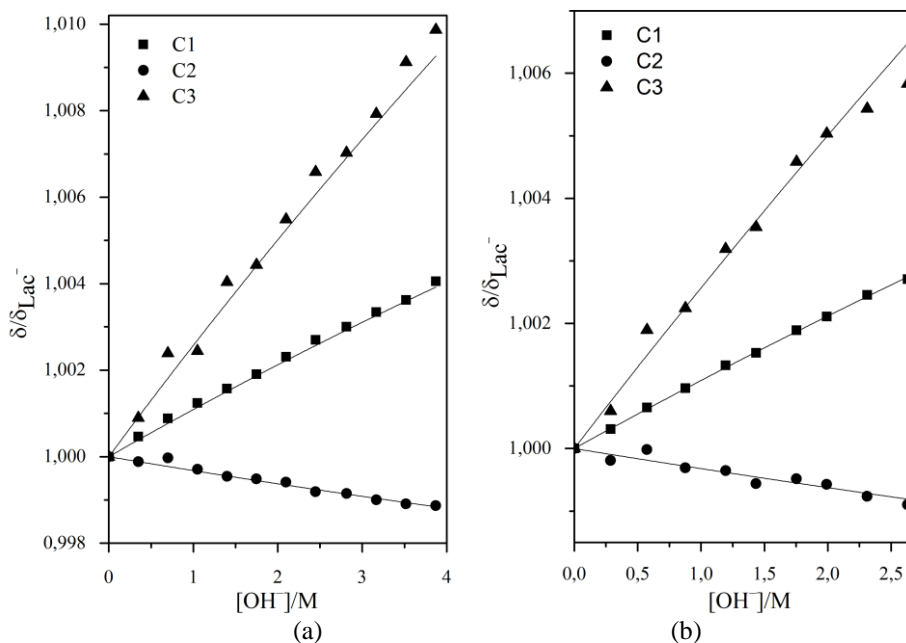


A Lac $^-$ OH-csoportjának lúgos közegben végbemenő deprotonálódását ^{13}C NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. A deprotonálódási állandó meghatározására olyan oldatsorozatot készítettünk, melyekben a $[\text{Lac}^-]_{\text{T}} = 0,0960 \text{ M}$ ill. $0,1525 \text{ M}$, a $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ -t pedig szisztematikusan növeltük. A mért ^{13}C NMR kémiai eltolódásokat a $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ függvényében a *PSEQUAD* programmal illesztettük meg. A Lac $^-$ szénatomjainak határeltolódására normált ^{13}C NMR kémiai eltolódások a $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ függvényében a 4. ábrán láthatók.

3. ábra: A Lac^- szénatomjainak ^{13}C NMR kémiai eltolódásai (a Lac^- határeltolódására normálva) a $[\text{Ca}^{2+}]_T$ függvényében, $[\text{Lac}^-]_T = 0,321 \text{ M}$, $I = 4 \text{ M}$ (NaCl), $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$



4. ábra: $[\text{Lac}^-]_T = 0,0960 \text{ M}$ (a) és $0,1525 \text{ M}$ (b) oldatok normalizált ^{13}C NMR kémiai eltolódásai a $[\text{OH}^-]_T$ függvényében, $I = 4 \text{ M}$ (NaCl), $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (a szimbólumok a mért adatok, a folytonos vonalak az illesztett görbék)



A mért értékekre illesztett görbék alapján a Lac^- alkoholos OH -csoportjának deprotonálódási állandója $\text{p}K = 15,6 \pm 0,2$ a $\text{Lac}^- = \text{LacH}_{-1}^{2-} + \text{H}^+$ folyamatra, ahol

$K = [\text{LacH}_{-1}^{2-}][\text{H}^+]/[\text{Lac}^-]$. A LacH_{-1}^{2-} kis mértékű képződése miatt ($[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 3,9 \text{ M}$ esetén is csak 10 %) a meghatározott deprotonálódási állandó bizonytalansága meglehetősen nagy. Az Isa^- alkoholos OH-csoportjának deprotonálódási állandója $\text{p}K = 14,5^{[9]}$. Ezek alapján megállapítható, hogy a Lac^- gyengébb sav, mint az Isa^- , deprotonálódási állandója egy nagyságrenddel nagyobb, mint az Isa^- -é.

Összefoglalás

Semleges közegű Ca-ISE potenciometriás titrálások alapján a $\text{Lac}^- \text{Ca}^{2+}$ -ionok jelenlétében $I = 4 \text{ M}$ ionerősségen CaLac^+ és CaLac_2^0 összetételű komplexeket képez, melyek stabilitási szorzata $\log K_{1,1} = 0,89 \pm 0,02$ és $\log \beta_{1,2} = 1,34 \pm 0,02$. Az Isa^- -val összehasonlítva megállapítható, hogy mindkét ligandum kis stabilitású 1:1 összetételű komplexet képez, az Isa^- esetében azonban CaIsa_2^0 összetételű komplex képződése nem mutatható ki. A CaLac_2^0 komplex képződését ^{13}C NMR mérésekkel is bizonyítottuk.

A Lac^- alkoholos OH-csoportjának deprotonálódását ^{13}C NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. A $[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ szisztematikus növelése mellett felvett ^{13}C NMR spektrumokból meghatározott disszociációs állandó: $\text{p}K = 15,6 \pm 0,2$, mely az Isa^- -ra jellemző $\text{p}K = 14,5$ értéknél egy nagyságrenddel nagyobb, azaz a Lac^- nehezebben deprotonálható, gyengébb sav, mint az Isa^- . Ez az igen gyengén savas karakter előreláthatóan megnehezíti a laktát és a calcium ionok között lúgos közegben létrejövő kölcsönhatások kísérleti tanulmányozását; az ennek tisztázását célzó mérések jelenleg is folyamatban vannak.

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat az NKFIH K 124265 számú pályázat támogatásával végeztük, amiért a Szerzők köszönetet mondanak.



AZ EMBERI ERŐFORRÁSOK MINISZTERIUMA UNKP-17-2 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT

Irodalomjegyzék

- [1] C. Phadungath, L. E. Metzger, *Journal of Dairy Science*, **2011** (94) 4843-4849
- [2] G. Gerstner, *Innovations in Food Technology*, **2002** (16) 2-3
- [3] Y. Sakata, S. Shiraishi, M. Otsuka, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2005** (46) 135-141
- [4] R. Portanova, L. H. J. Lajunen, M. Tolazzi, J. Piispanen, *Pure and Applied Chemistry*, **2003** (75) 495-540
- [5] A. Kondoh, T. Oi, *Z. Naturforsch.*, **1997** (52) 351-357
- [6] Cho H., Rai D., Hess N. J., Xia Y., Rao L.; *Journal of Solution Chemistry*, **2003** (32) 691-702
- [7] Rao L., Garnov A.Y., Rai D., Xia Y., Moore R. C.; *Radiochimica Acta*, **2004** (92) 575-581
- [8] J. Piispanen, L. H. J. Launen, *Acta Chemica Scandinavia*, **1995** (49) 235-240
- [9] Cs. Dudás, B. Kutus, É. Böszörményi, G. Peintler, Z. Kele, I. Pálkö, P. Sipos, *Dalton Transactions*, nyomdában, DOI: 10.1039/C7DT03120C

- [10] F. Verbeek, H. Thun, *Anal. Chim. Acta*, **1965** (33) 378
- [11] M. Masone, M. Vicedomini, *Ann. Chim. (Rome)*, **1981** (71) 517